

Struktur und Reaktivität von Oberflächen

Ertl, Gerhard

Veröffentlicht in:
Jahrbuch 1985 der Braunschweigischen
Wissenschaftlichen Gesellschaft, S.135-139



Verlag Erich Goltze KG, Göttingen

Struktur und Reaktivität von Oberflächen

Von **G. Ertl**, Institut für Physikalische Chemie der Universität München

Zum Erfolg eines Forschers gehören bekanntlich die drei großen **G's: Geduld, Geld und Glück.**

Geduld ist eine Charaktereigenschaft, die man selbst vielleicht nicht so richtig beurteilen kann. Ich vermute auch, daß in diesem Punkt bisweilen meine eigene Meinung von der meiner Mitarbeiter abweicht. Fehlendes **Geld** hat eigentlich nie ernsthaft den Fortgang unserer Forschungsarbeiten beeinträchtigt. Ich möchte an dieser Stelle den Förderinstitutionen unseres Landes (um die wir in der ganzen Welt beneidet werden) – in erster Linie der Deutschen Forschungsgemeinschaft – herzlich danken, die unsere Projekte stets in großzügiger Weise unterstützten.

Am wichtigsten erscheint mir das **Glück**. Ich hatte zunächst das Glück, in Heinz Gerischer einen Lehrer zu finden, der mir – obwohl selbst auf einem etwas anderen Gebiet wissenschaftlich tätig – die entscheidenden Impulse und die notwendige Unterstützung bei den ersten Schritten auf dem eigenen Weg zuteil werden ließ. Sodann hatte ich das Glück, in Hannover in Robert Haul einen älteren und erfahrenen Kollegen zu finden, bei dem ich lernte, wie man einen größeren Forschungsbetrieb organisiert. Vor allem aber hatte ich stets das Glück, von einer Schar ausgezeichneter Mitarbeiter umgeben zu sein, die mit Ausdauer und Begeisterung die Erreichung der gesteckten Ziele anstreben.

Wenn man mit dem dritten **G** besonders gesegnet ist, gesellt sich vielleicht noch das vierte **G** hinzu: die **Gauß-Medaille**. Ich fühle mich der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft für diese hohe Auszeichnung zu tiefem Dank verbunden und werde diese gleichzeitig als Verpflichtung und Ansporn für meine künftige Tätigkeit betrachten.

In der von der BWG herausgegebenen Pressemitteilung stand u. a. zu lesen, ich sei ein Katalysator-Fachmann. (Ich selbst scheue mich etwas, dieses Prädikat für mich in Anspruch zu nehmen, da sich unsere Arbeiten stets nur auf die Grundlagen und weniger auf die technischen Anwendungen der Katalyse konzentrierten). Heute vormittag vermerkte Herr Kollege Wannagat bereits, daß es sich bei dem Begriff „Katalyse“ derzeit um ein Modewort handle. Davon bekam ich nach Veröffentlichung der erwähnten Pressemitteilung auch etwas zu spüren. Unter anderem wollte man von mir Näheres über das Aufhalten des Waldsterbens wissen, ein Erfinder stellte mir den „idealen“ Katalysator vor, und ein Anrufer fragte: „Haben Sie den Katalysator erfunden?“. Letzterer war im weiteren Verlauf dieses Gesprächs dann recht erstaunt, als er erfuhr, ein wie umfassendes Phänomen die Katalyse darstellt, das z. B. die Grundlage der Lebensvorgänge wie auch der chemischen Industrie bildet. Über diese beiden Aspekte wurde ja auch in eindrucksvoller Weise von den beiden Referenten des heute vormittag abgehaltenen Symposiums berichtet.

Die Rolle eines Katalysators kann man vielleicht mit der eines Bergführers vergleichen, dessen Inanspruchnahme die mit dem geringsten Aufwand verbundene und damit schnellste Überwindung eines geographischen Hindernisses ermöglicht und der nach Erledigung dieser Aufgabe seine Dienste erneut zur Verfügung stellen kann. Dem Kontrakt mit dem Führer entspricht bei einer chemischen Reaktion eine intermediäre Bindung der an dieser Reaktion beteiligten Moleküle an den Katalysator, und die damit verbundene Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit (d. h. der Zahl der pro Zeiteinheit umgesetzten Moleküle) wird dadurch ermöglicht, daß nunmehr ein anderer Reaktionsweg eingeschlagen wird, der in der Regel mit einem geringeren Energieaufwand (= „Aktivierungsenergie“) verbunden ist. Bei den biologischen Prozessen übernehmen diese Rolle andere, Enzyme genannt Moleküle, während bei der Mehrzahl der technischen Katalysen dieser Effekt durch die Bindung an die Oberfläche eines Festkörpers erzielt wird. Die Elementarvorgänge letzterer Prozesse bilden den Gegenstand unserer eigenen Forschungsarbeiten.

Einige Beispiele für technische Anwendungen der heterogenen Katalyse sollen hier angeführt werden:

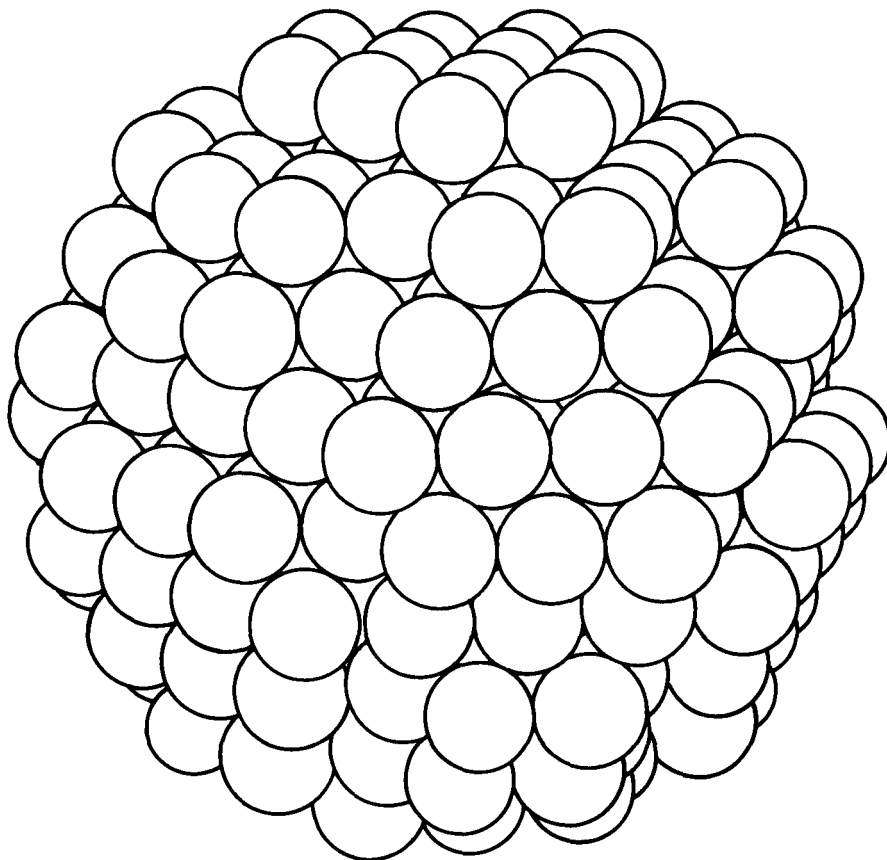
1. Die Synthese vom Ammoniak (NH_3) aus Stickstoff (N_2) und Wasserstoff (H_2) wurde im technischen Maßstab (Haber-Bosch-Verfahren) erstmals 1913 realisiert und stellt u. a. die Grundlage der Düngemittel-Produktion dar. Man kann sicher mit Recht sagen, daß unsere Welt heute anders aussehen würde, wenn dieses Problem nicht hätte technisch gelöst werden können.

2. Damit unsere Autos überhaupt Abgase produzieren, müssen sie erst einmal fahren. Die Weiterverarbeitung des Erdöls zu Benzin (und anderen Produkten) basiert in erheblichem Umfang auf dem Einsatz katalytischer Verfahren.

3. Im Abgas-Katalysator werden schädliche Stoffe in unschädliche umgewandelt. Eine dieser Reaktionen stellt die Oxidation von Kohlenmonoxid (CO) zu Kohlendioxid (CO_2) dar, anhand derer – als besonders einfaches Beispiel – ich anschließend die Prinzipien der heterogenen Katalyse erläutern möchte.

Der von Herrn Haul zitierte Brief Döbereiners an Goethe enthält bereits zwei wesentliche Aspekte dieser sogenannten „heterogenen Katalyse“: Es wird vermerkt, daß das **staubförmige** Platin den beschriebenen Effekt durch **bloße Berührung** der reagierenden Gase auslöst. Bei einer vorgegebenen Stoffmenge wird die Oberfläche (und damit die katalytische Aktivität) umso größer sein, je feinverteilter dieser Stoff ist – daher „staubförmig“, und die „Berührung“ führt zur Ausbildung intermediärer chemischer Bindungen (Chemisorption) zwischen den reagierenden Teilchen und der Oberfläche. Technische Katalysatoren bestehen daher typischerweise aus Teilchen mit einem Durchmesser von etwa einem millionstel Zentimeter (= 100 Angström), wodurch Oberflächen bis zu ca. 100 Quadratmeter pro Gramm Katalysatormaterial erzielt werden.

Ein Modell eines derartigen Metall-Katalysatorteilchens ist in der Abbildung dargestellt. Die Kugeln repräsentieren die individuellen Atome, die im Inneren des Teilchens jeweils mit der optimalen Zahl und Konfiguration von Nachbaratomen chemische Bindungen ausbilden. Den Atomen an der Oberfläche fehlt jedoch ein Teil dieser Nach-



barn, und ihre Bindungen sind teilweise unabgesättigt – diese Tatsache befähigt die Oberflächenatome zur Ausbildung der Chemisorptionsbindung mit geeigneten aus der Gasphase auftreffenden Teilchen.

Während der Reaktion wird die Oberfläche einem kontinuierlichen Fluß von reagierenden Molekülen aus der Gasphase ausgesetzt sein, die dort gebunden werden, miteinander reagieren und schließlich als Produkt wieder die Oberfläche verlassen. Die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die Zahl der pro Sekunde und pro Quadratmeter Katalysator-Oberfläche umgesetzten Moleküle hängt im wesentlichen ab von der Natur des eingesetzten Katalysators, von den Drücken der an der Reaktion beteiligten Stoffe, sowie von der Temperatur. Die Optimierung dieser Parameter stellt die wesentliche Aufgabe der industriellen Katalysatorforschung dar, wie dies im Vortrag von Herrn Mroß heute vormittag eindrucksvoll demonstriert wurde. Über die molekularen Vorgänge erfährt man durch diese Vorgehensweise allerdings recht wenig. Hierzu ist eine direkte Erfassung der Oberflächen-Wechselwirkungen erforderlich.

Die Abbildung zeigt, daß die Anordnung der Oberflächenatome relativ zueinander recht unterschiedlich sein kann. (Man spricht hierbei von verschiedenen Kristallflächen). Hinzu kommt, daß technische Katalysatoren häufig nicht aus einer einzigen Atomsorte bestehen: Geringe Zusätze von **alleine** unwirksamen Fremdatomen können die Aktivität erheblich steigern („Promotoren“), während andere wiederum zu einer Verschlechterung führen („Katalysatorgifte“). Um diese Effekte gezielt studieren zu können, ist es zweckmäßig, mit Proben möglichst einheitlicher periodischer Anordnung der Oberflächenatome als Modelle zu arbeiten. Dies sind sogenannte Einkristall-Oberflächen, und die Forderung nach der Abwesenheit von Fremdatomen macht die Anwendung extrem guter Vakuum-Bedingungen („Ultrahochvakuum“) erforderlich. Die Untersuchung der atomaren Prozesse auf solchen Oberflächen kann mit einer Vielzahl physikalischer Methoden erfolgen, deren wichtigste niederenergetische Elektronen (dies sind die kleinsten negativ geladenen Bausteine der Materie) als Sonden verwenden. Die Entwicklung der Ultrahochvakuum-Technik und der erwähnten oberflächenphysikalischen Methoden während der letzten beiden Jahrzehne ermöglichte nun tatsächlich erstmalig detaillierte mikroskopische Einblicke in das Wesen der heterogenen Katalyse.

Wir kehren nun zu der bereits erwähnten Oxidation von Kohlenmonoxid zurück, wofür Platin und verwandte Edelmetalle wirksame Katalysatoren darstellen.

Ein auf eine Platin-Oberfläche auftreffendes CO-Molekül wird dort mit hoher Wahrscheinlichkeit gebunden, d.h. der Haftkoeffizient ist nahe eins, und zwar derart, daß die Kopplung über das C-Atom erfolgt und die Molekülachse senkrecht zur Oberfläche steht. Dieses absorbierte Molekül kann leicht über die Oberfläche wandern (diffundieren), da die Energieunterschiede zwischen verschiedenen Positionen auf der Oberfläche relativ gering sind. Wenn die Temperatur hoch genug ist (etwa 200°C), reicht die thermische Energie aus, um die Bindungsenergie an die Oberfläche wieder zu überwinden – das Molekül verläßt die Oberfläche, d.h. desorbiert. Bei einer vorgegebenen Temperatur und festem CO-Druck wird sich ein Gleichgewicht einstellen derart, daß pro Zeiteinheit genauso viele Moleküle an die Oberfläche gebunden werden wie diese wiederum verlassen, und daß sich auf der Oberfläche ein bestimmter Bedeckungsgrad einstellt. Der maximale Bedeckungsgrad ist durch eine dichte Packung der adsorbierten CO-Moleküle gekennzeichnet. Durch die Bindung an die Oberfläche werden zwar die Bindungsverhältnisse innerhalb des Moleküls verändert (was z.B. durch eine geänderte Frequenz der C-O-Schwingung zum Ausdruck kommt), aber ein Aufbrechen der C-O-Bindung erfolgt nicht.

Ganz anders liegen die Verhältnisse beim Sauerstoff, dem zweiten Reaktionspartner, der in der Gasphase als O₂-Molekül vorliegt. Dieses wird zwar zunächst ebenfalls molekular an die Oberfläche gebunden. Von diesem Zustand aus erfolgt jedoch sehr leicht ein Bruch der O-O-Bindung, so daß adsorbierte O-Atome den Endzustand dieser Wechselwirkung darstellen. Ermöglicht wird dieser Prozeß durch die Ausbildung von 2 Metall-O-Bindungen, die die Energie der O-O-Bindung erheblich überkompensieren. In dieser Fähigkeit zur leichten Bindungsspaltung (Dissoziation) liegt der wesentliche Schlüssel für die Wirkungsweise des Katalysators.

Die Dissoziation des O_2 -Moleküls erfordert mehrere benachbarte Oberflächenatome, deren Valenzen nicht bereits durch die Bindung von anderen Teilchen in Anspruch genommen sind. Aus diesem Grund wird dieser Prozeß blockiert, wenn der CO-Bedeckungsgrad einen kritischen Wert übersteigt. (Eine ganz ähnliche Ursache liegt der physiologischen Giftigkeit des Kohlenmonoxids zugrunde, wodurch die Sauerstoffaufnahme im Blut unterdrückt wird). Die maximale Bedeckung mit chemisorbierten O-Atomen ist auf der anderen Seite mit relativ großen Abständen zwischen den Teilchen verbunden; Adsorption von CO ist in dieser weitmaschigen Struktur immer noch möglich.

Die Bildung des Reaktionsprodukts CO_2 erfolgt nun anschließend durch Kombination zwischen adsorbiertem O und CO. Dieser Schritt läuft bei $200^\circ C$ in etwa einer tausendstel Sekunde ab. Das gebildete CO_2 verläßt die Oberfläche in noch kürzerer Zeit, so daß der Katalysator seine Aufgabe sehr häufig wiederholen kann. Diese hohe Wirksamkeit beruht zum Teil darauf, daß die Bindung des Sauerstoffs an die Oberfläche nicht zu stark ist. Dies wäre bei den Nicht-Edelmetallen der Fall, die leicht oxidiert werden und eine Reaktion zwischen O und CO weniger schnell ablaufen lassen.

Bei der hier erläuterten Reaktion ist die Aktivität der verschiedenen Kristallflächen sehr ähnlich. Bei anderen Reaktionen ist dies nicht so. Hier können bestimmte Kristallflächen oder auch Abweichungen von der periodischen Kristallstruktur (Strukturdefekte) eine erhöhte Aktivität aufweisen; man spricht dann manchmal von ‚aktiven Zentren‘. Wie früher bereits erwähnt, kann manchmal die Anwesenheit bestimmter Zusätze (wie z. B. Kalium beim Ammoniak-Katalysator) die Aktivität erhöhen. Umgekehrt beeinflussen andere Stoffe (wie z. B. Blei beim Autoabgas-Katalysator) die Bindung der reagierenden Moleküle an die Oberfläche in einer Weise, daß die Aktivität stark reduziert wird. Auch diese Phänomene werden nunmehr einem mikroskopischen Verständnis zugänglich.

Diese knappen Andeutungen sollen erläutern, daß die ‚reale‘ Katalyse häufig mit recht komplexen Systemen verbunden ist, die dieses Phänomen oft als schwarze Kunst erscheinen lassen. Aufgrund des Einsatzes verfeinerter experimenteller Methoden und damit einhergehender tieferer theoretischer Erkenntnis löst sich jedoch dieses Gebiet derzeit von seiner alchemistischen Tradition und ermöglicht die Entwicklung zu einer Wissenschaft, die von einem Verständnis der Grundlagen geprägt ist, wie dies das allgemeine Ziel naturwissenschaftlicher Forschung darstellt.